

## PRODUCTION OF EXHAUST GAS CLEANING CATALYST AND OBTAINED CATALYST

**Publication number:** JP2000279824 (A)

**Publication date:** 2000-10-10

**Inventor(s):** OKAMOTO KOJI; SAITO MASAYUKI

**Applicant(s):** TANAKA PRECIOUS METAL IND; TOYOTA MOTOR CORP

**Classification:**

- **international:** *B01D53/94; B01J31/22; B01J37/02; B01D53/94; B01J31/16; B01J37/00; (IPC1-7): B01J37/02; B01D53/94; B01J31/22*

- **European:**

**Application number:** JP19990086117 19990329

**Priority number(s):** JP19990086117 19990329

### Abstract of JP 2000279824 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent the lowering of exhaust gas cleaning efficiency, especially, the lowering of NOx occluding quantity by using a single metal or composite metal colloid to which a catalytic metal is bonded by a chelating agent to support the same on a particulate porous carrier and further supporting an element such as an alkali metal or the like, on the carrier. **SOLUTION:** Single metal or composite metal colloid to which a catalytic element is bonded by a chelating agent is prepared. That is, the chelating agent and a catalytic metal compd. are dissolved in and mixed with water and alcohol is added to the formed aq. soln. The resulting soln. is refluxed and filtered to be cone. until a target concn. is obtained.; Next, the obtained single metal or composite metal colloid is supported on a porous carrier by a method wherein the carrier and the obtained metal colloid are stirred in the aq. soln. to adsorb and support the metal colloid on the carrier. Next, the supporting treatment of an element such as an alkali metal, or the like, is performed by adding a compound containing the element such as the alkali metal, or the like, to the aq. soln. after the supporting treatment of the single metal or composite metal colloid is completed.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-279824  
(P2000-279824A)

(43) 公開日 平成12年10月10日 (2000. 10. 10)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I           | テーマコード* (参考)      |
|---------------------------|-------|---------------|-------------------|
| B 0 1 J 37/02             | 1 0 1 | B 0 1 J 37/02 | 1 0 1 D 4 D 0 4 8 |
| B 0 1 D 53/94             |       | 31/22         | Λ 4 G 0 6 9       |
| B 0 1 J 31/22             |       | B 0 1 D 53/36 | 1 0 2 B           |

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-86117

(22) 出願日 平成11年3月29日 (1999. 3. 29)

(71) 出願人 00021/228

田中貴金属工業株式会社

東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(74) 上記1名の代理人 100111774

弁理士 田中 大輔

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(74) 上記1名の代理人 100111774

弁理士 田中 大輔

(72) 発明者 岡本 浩治

神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属

工業株式会社技術開発センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒の製造方法及びその製造方法で得られた触媒

(57) 【要約】

【課題】 従来のリーンバーン自動車排ガス浄化用触媒の、耐熱性を改善し、連続した高温環境下でも、触媒金属のシタリング（凝集）を抑制し、排気ガス浄化率、特にNO<sub>x</sub> 吸蔵量の低下を防止する。

【解決手段】 触媒金属である白金のシタリングを、白金-ロジウム等の複合金属コロイドを用いることにより抑制し、かつ白金の近傍にバリウム等を高分散に担持することにより、従来に比べ、より優れたNO<sub>x</sub> 吸蔵能を有する自動車用排ガス浄化用触媒とできるのである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 キレート化剤により、1種の金属をキレート結合して得られる単一金属コロイド又は2種以上の触媒金属をキレート結合させて得られる複合金属コロイドのいずれかを用い、微細粒である多孔質体に単一金属又は複合金属を担持し、

アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類のいずれかに属する元素の化合物の1種又は2種以上を含む水溶液を用いて、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類のいずれかに属する元素の1種又は2種以上を担持することを特徴とする高分子キレート金属触媒の担持方法。

【請求項2】 微細粒である多孔質体を、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類のいずれかに属する元素の化合物の1種又は2種以上を含む水溶液中で処理し、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類のいずれかに属する元素の1種又は2種以上を担持し、

その後、キレート化剤により、1種の金属をキレート結合して得られる単一金属コロイド又は2種以上の触媒元素をキレート結合させて得られる複合金属コロイドのいずれかを用い単一金属又は複合金属を担持する事を特徴とする高分子キレート金属触媒の担持方法。

【請求項3】 微細粒である多孔質体をコートしたモノリスに触媒金属成分を担持する方法であって、多孔質体をコートしたモノリスを、キレート化剤により、1種の金属をキレート結合して得られる単一金属コロイド又は2種以上の触媒金属をキレート結合させて得られる複合金属コロイドを用いて、多孔質体に単一金属又は複合金属を担持し、そこにアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類のいずれかに属する元素の化合物の1種又は2種以上の水溶液を加え、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類のいずれかに属する元素の1種又は2種以上を担持させることを特徴とする高分子キレート金属触媒のモノリスへの担持方法。

【請求項4】 微細粒である多孔質体をコートしたモノリスに触媒金属成分を担持する方法であって、多孔質体をコートしたモノリスを、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類のいずれかに属する元素の化合物の1種又は2種以上の水溶液を用いて、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類のいずれかに属する元素の1種又は2種以上を担持し、

そこにキレート化剤により、1種の金属をキレート結合して得られる単一金属コロイド又は2種以上の触媒元素をキレート結合させて得られる複合金属コロイドのいずれかを加え単一金属又は複合金属を担持する事を特徴とする高分子キレート金属触媒のモノリスへの担持方法。

【請求項5】 キレート化剤は、ポリアクリル酸、ポリアリルアミン、ポリメタクリル酸、ポリビニルアミン、ポリ(N, N-ジカルボキシメチル)アリルアミン、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール、ポリ

アクリルアミド、ポリビニルメトキサゾリドン、エチレンジアミンテトラ酢酸とエチレンジアミンとのポリアミド、1, 2-シクロヘキサレンジアミンテトラ酢酸の酸無水物と1, 2-ジアミノシクロヘキサンとのポリアミド、1, 2-シクロヘキサレンジアミンテトラ酢酸と1, 2-ジアミノシクロヘキサンとのポリアミド、1, 2-シクロヘキサレンジアミンテトラ酢酸とエチレンジアミンとのポリアミド、ビニルアセテートとメタクリル酸の共重合体、及びイタコン酸とメタアクリル酸の共重合体のいずれか1種又は2種以上であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の高分子キレート金属触媒の担持方法。

【請求項6】 キレート化する触媒金属は、白金、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、パラジウム、銀、金、オスmium、レニウムのいずれか1種又は2種以上であることを特徴とする請求項1～請求項5に記載の高分子キレート金属触媒の担持方法。

【請求項7】 微細粒である多孔質体は、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、ゼオライト、モルデナイト、チタニア、セリア、ジルコニアのいずれか1種又は2種以上であることを特徴とする請求項1～請求項6に記載の高分子キレート金属-バリウム触媒の担持方法。

【請求項8】 アルカリ土類金属の内、バリウムの担持に用いるバリウム化合物は、酢酸バリウム、EDTAバリウム、CyDTAバリウム、硝酸バリウム、テトラニトロ白金酸バリウム、塩化白金酸バリウムのいずれか1種又は2種以上であることを特徴とする請求項1～請求項7に記載の高分子キレート金属触媒の担持方法。

【請求項9】 請求項1～請求項6に記載の高分子キレート金属触媒の担持方法により得られた高分子キレート金属触媒体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、排気ガス浄化用触媒の内、特に自動車用排気ガスに有用な浄化用触媒の触媒金属担持方法及びその触媒金属担持方法で得られた触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】従来のリーンバーン自動車排ガス浄化用触媒は、特開平5-261287にみられるように、多孔質体である担体と当該担体に担持させたバリウム酸化物、ランタン酸化物及び白金とからなることを特徴とする排気ガス浄化用触媒が知られている。

【0003】この触媒の作り方は、ジニトロジアンミン白金硝酸水溶液と酢酸バリウム又は硝酸バリウムの水溶液と硝酸ランタン水溶液との混合溶液にアルミナをコートした担体を浸漬して乾燥後、焼成して製造していた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のリーンバーン自動車排ガス浄化用触媒は、耐熱性に弱

く、連続した高温環境下では、白金はシントリング（凝集）して排気ガス浄化率、特に $\text{NO}_x$ 吸蔵量が低下するという現象が発生していた。

【0005】この白金のシントリングに関しては、本件発明者等は、ポリビニルピロリドン（PVPと称する。）-白金/ロジウム複合金属コロイドを用いた触媒により解決することを提唱してきた。

【0006】ところが、PVP-白金/ロジウム複合コロイドを用いた触媒にバリウムを担持し、 $\text{NO}_x$ 吸蔵量を調べてみると、 $\text{NO}_x$ 吸蔵量が当初の予測通りの性能を発揮し得ないことが分かった。

【0007】この原因がどこにあるのかを詳細に検討した結果、本発明者等は、触媒の担持された際の形態に問題があることが判明した。即ち、触媒担体にアルカリ土類金属であるバリウムを担持した際の、バリウムの分散性に問題があるとの結論を得るに至った。

【0008】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、白金のシントリングを、白金-ロジウム等の複合金属コロイドを用いることにより抑制し、かつ白金の近傍にバリウムを高分散に担持することにより、従来より優れた $\text{NO}_x$ 吸蔵能を有する自動車用排ガス浄化用触媒を得るものとして、以下のバリウムの分散性を向上させた自動車用排ガス浄化用触媒の触媒金属担持方法とその触媒金属担持方法で得られた触媒を開発したのである。

【0009】しかも、本件発明に係る触媒金属担持方法を用いると、複合金属コロイドだけでなく単一金属コロイドであっても、自動車用の排ガス触媒として使用可能なバリウム担持型の触媒を得ることが可能となる。なお、ここでいうシントリングとは、触媒粒子と触媒粒子とが凝集し粗粒化する現象を言う。触媒粒子が粗粒化すると、触媒粒子と排気ガスとの接触反応界面面積の低下を引き起こし、排気ガスの浄化性能を低下させる結果となるのである。

【0010】請求項1には、キレート化剤により、1種の金属をキレート結合して得られる単一金属コロイド又は2種以上の触媒金属をキレート結合させて得られる複合金属コロイドのいずれかを用い、微細粒である多孔質体に単一金属又は複合金属を担持し、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類のいずれかに属する元素の化合物の1種又は2種以上を含む水溶液を用いて、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類のいずれかに属する元素の1種又は2種以上を担持することを特徴とする高分子キレート金属触媒の担持方法とした。

【0011】請求項2には、微細粒である多孔質体を、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類のいずれかに属する元素の化合物の1種又は2種以上を含む水溶液中で処理し、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類のいずれかに属する元素の1種又は2種以上を担持し、その後、キレート化剤により、1種の金属をキレ-

ト結合して得られる単一金属コロイド又は2種以上の触媒元素をキレート結合させて得られる複合金属コロイドのいずれかを用い単一金属又は複合金属を担持する事を特徴とする高分子キレート金属触媒の担持方法としている。

【0012】これらの触媒金属担持方法の最も大きな特徴は、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類のいずれかに属する元素（「アルカリ金属等の元素」と称す。）の担持と、その他の触媒元素との担持を別個の工程として行う点にある。請求項1に記載の方法は、最初に担体である多孔質体に、単一金属又は複合金属を担持し、その後アルカリ金属等の元素の担持を行うものである。これに対し、請求項2に記載の方法は、最初に担体である多孔質体に、アルカリ金属等の元素の担持を行い、その後単一金属又は複合金属コロイドを担持するものであり、担持する順序が異なっている。

【0013】このようにアルカリ金属等の元素と、単一金属又は複合金属との担持する順序を入れ変えても、最終製品である触媒の性能に何ら変化はないことが、研究の結果判明した。このことは、アルカリ金属等の元素と、単一金属又は複合金属との担持を同時に行うものである従来技術の効果と比較してみると、本件発明のようにアルカリ金属等の元素の担持を単一金属又は複合金属の担持と同時にせず、アルカリ金属等の元素の担持処理のステップを別個に設けることにより、目的とするアルカリ金属等の元素の高分散化が可能となるのである。

【0014】請求項1に記載の発明は、3ステップに分かれた反応手順にある。第一ステップは、キレート化剤により触媒元素をキレート結合させた単一金属又は複合金属コロイドを作成するものである。即ち、キレート化剤と触媒金属化合物とを水溶液中で溶解混合し、エタノール等のアルコールを加え、所定時間攪流後、濾過し、目的の触媒金属濃度になるまで濃縮する事により得るのである。

【0015】ここでいうキレート化剤には、請求項5に記載したものをを用いることが望ましい。具体的には、ポリアクリル酸、ポリアリルアミン、ポリメタクリル酸、ポリビニルアミン、ポリ（N、N-ジカルボキシメチル）アリルアミン、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール、ポリアクリルアミド、ポリビニルメトキサゾリドン、エチレンジアミンテトラ酢酸とエチレンジアミンとのポリアミド、1, 2-シクロヘキサジアミンテトラ酢酸の酸無水物と1, 2-ジアミノシクロヘキサンとのポリアミド、1, 2-シクロヘキサジアミンテトラ酢酸と1, 2-ジアミノシクロヘキサンとのポリアミド、1, 2-シクロヘキサジアミンテトラ酢酸とエチレンジアミンとのポリアミド、ビニルアセテートとメタクリル酸の共重合体、及びイタコン酸とメタクリル酸の共重合体のいずれか1種又は2種以上を用いる。

【0016】これらのキレート化剤は、キレート化効果に優れ、触媒担持を行った後の、焼成工程で除去することが容易であり、触媒性能に影響を与えることが極めて少ないものである。なによりも、ここに掲げるキレート化剤は、触媒金属粒子を高分散に分布させることが出来るのである。以上及び以下において、高分散とは、担持した状態の触媒粒子の粒子径が1～数100nmの範囲でばらつくことなく、平均粒径±20%程度の粒子径分布を有し、担持の際に均一に分散した状態となっていることを言うものとする。

【0017】触媒金属粒子を高分散に分布させることの必要性は、別個の工程として担持するアルカリ金属等の元素を高分散に担持しようとする際に求められる条件となる。即ち、キレート化した触媒金属を高分散化させることが出来ないとすれば、当該触媒金属の担持後に行うアルカリ金属等の元素の担持も高分散化し得ない。また、後述する請求項2に記載するように、アルカリ金属等の元素を最初に担持する場合では、アルカリ金属等の元素が高分散に担持されなければ、キレート化した触媒金属を高分散化させることが出来ないと考えられる。以上に述べたキレート化剤を用いることにより、キレート化した触媒金属を高分散化させることが可能となるのである。

【0018】そして、キレート化する触媒金属には特に制限はないように思われる。請求項6には、本件発明者等が研究の場で、本件発明の適用の効果が明らかに顕著であるものとして記載している。キレート化する触媒金属には白金、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、パラジウム、銀、金、オスミウム、レニウムのいずれか1種又は2種以上を選択的に組み合わせる用いることができるのである。

【0019】2種以上を選択的に組み合わせる用いる場合には、少なくとも1種の触媒金属の粒子は、他の金属コロイド粒子の周囲を覆い、保護コロイドとしての役割を果たすものとなり、長期にわたって高い触媒性能を維持することができる。例えば、白金とロジウムとの組み合わせであれば、白金コロイドの表面をロジウムコロイドが覆い、白金コロイドを保護する役割を果たすものとなるのである。

【0020】上述の触媒金属の供給源となる化合物には種々のものがある。単一触媒金属コロイドの場合は、1種の触媒金属を含む化合物を目的に適宜合わせて選択的に使用すれば足りる。ところが、例えば、白金-ロジウム複合金属コロイドを得るためには、白金化合物として、ジニトロジアンミン白金を用いることが好ましく、ロジウム化合物として硝酸ロジウムを用いることが好ましいというように、最適の組み合わせが幾通りも存在する。

【0021】最適な組み合わせとは、コロイドの品質の長期安定性に優れているか否か、担持が容易に行えるか

否か、現実の使用に際して高い触媒性能を確保できるか否かの諸特性を考慮して定められるべきものである。いずれにしても、使用するキレート化剤との相性を考慮し、上述の触媒金属を含有する適当な化合物を、適宜選択的に用いることができる。

【0022】第二ステップとしては、第一ステップで得られた単一金属コロイド又は複合金属コロイドを担体となる多孔質体に担持するのである。ここでいう多孔質体には、請求項7に記載したアルミナ、シリカ、シリカアルミナ、ゼオライト、モルデナイト、チタニア、セリア、ジルコニアを用いることができる。経済的な面を考慮すれば、アルミナを用いることが有益であり、多孔質径を考慮する必要性があれば選択の幅のあるモルデナイトを使用する等、最終的な触媒の使用目的に合わせた選択的使用が可能である。

【0023】担持方法は、所定量の担体と第一ステップで得られた金属コロイドとを水溶液中で所定時間攪拌し、吸着担持させることにより行われる。この時点で、触媒金属のより確実な担持を目的として、110℃×2時間の乾燥を施し、450℃×2時間の焼成処理を必要に応じて行っても良い。そして、第三ステップとして、アルカリ金属等の元素の担持処理が行われる。

【0024】第三ステップのアルカリ金属等の元素の担持は、第二ステップの所定時間の担持処理が終了し、その溶液中にアルカリ金属等の元素を含む化合物を添加することにより行う。このときアルカリ金属等の元素を含む化合物は、溶液状として添加し攪拌すると、溶液中での偏在がなく均一に分散させることができる。

【0025】アルカリ金属等の元素の中でも、特にバリウムは、自動車の排ガス浄化触媒に用いられ、NO<sub>x</sub>の吸着除去に用いられるため、極めて重要な元素である。このバリウムの担持に用いるに適したバリウム化合物とは、請求項8に記載したように酢酸バリウム、EDTAバリウム、CyDТАバリウム、硝酸バリウム、テトラニトロ白金酸バリウム、塩化白金酸バリウムである。これらのバリウム化合物を本件発明に係る担持方法の中で用いると、微細で均一に分散した分散度の高いバリウムの粒子として担持させることが可能となるのである。

【0026】その後、水分を蒸発乾固させ、乾燥処理を行い、所定温度で数時間焼成し、請求項7に記載の高分子キレート金属触媒体の製造が完了するのである。この高分子キレート金属触媒は、アルカリ金属等及びその他の触媒金属の分散性が高く、触媒金属のシントリングの進行をくい止め、高温環境下でも触媒性能の劣化はなく、優れたNO<sub>x</sub>吸蔵能を維持することが可能となる。

【0027】請求項2に記載の発明は、請求項1と異なり、最初にアルカリ金属等の元素の担持を行う。最初に行うアルカリ金属等の元素の担持は、上述の請求項1の触媒金属担持方法の説明で述べた第三ステップで用いた

と同様のアルカリ金属等の元素を含む化合物を溶解した水溶液中に担体である多孔質体を添加し、所定時間攪拌することで、偏在がなく均一に分散担持させる。この時点で、アルカリ金属等のより確実な担持を目的として、 $110^{\circ}\text{C} \times 2$ 時間の乾燥を施し、 $600^{\circ}\text{C} \times 2$ 時間の焼成処理を必要に応じて行っても良い。

【0028】次に、単一金属コロイド又は複合金属コロイドを作るのであるが、これについては、請求項1の第一ステップの説明で示したと同様であるので、重複した記載は省略する。

【0029】続いて、この単一金属コロイド又は複合金属コロイドを、アルカリ金属等の元素を溶解した水溶液中で、アルカリ金属等の元素の担持の完了した溶液に加え、更に所定時間攪拌を続け、単一金属又は複合金属の担持処理を行うのである。

【0030】最終的に、請求項1に記載の発明と同様に、水分を蒸発乾固させ、乾燥処理を行い、所定温度で数時間焼成し、請求項9に記載の高分子キレート金属触媒体の製造が完了するのである。

【0031】特に、前述したように、この高分子キレート触媒を自動車の排気ガス浄化触媒として用いると、従来の触媒では得ることのできなかった $\text{NO}_x$ の安定吸蔵が可能となり、優れたLEV自動車の実現が可能となる。

【0032】以上に述べた触媒の担持方法は、微細粒、即ち、粉体である多孔質体へ直接的に触媒を担持する方法である。以下では、触媒体の構成材料であるモノリスの表面を、予め微細粒である多孔質体でコートし、その後、多孔質体に触媒金属を担持する高分子キレート金属触媒のモノリスへの担持方法について説明する。以上及び以下において、モノリスとは、金属製波形フォイル及び金属製スパーサフォイル等の巻き上げ触媒及び角形積層触媒の製造に用いる材料、セラミックハニカムの構成材料及び一体成形したセラミックハニカム等触媒体を構成する部材の全てを含む概念として用いている。

【0033】以下に説明する発明は、触媒金属を担持する際の、触媒金属担持における触媒金属の吸着性を改善することを目的としたものである。PVPを触媒金属コロイドとして用い、触媒金属を担持する際、微細粒である多孔質体に直接担持するのに比べ、一旦、モノリスにコートした微細粒である多孔質体に担持することは一般に困難である。係る場合、触媒金属の吸着を行わせようとした場合の吸着速度が著しく悪くなるのである。

【0034】この問題を解決する手段として、微細粒である多孔質体をコートしたモノリスを用い、アルカリ金属等の元素の担持と、その他の金属触媒元素の担持とを別個に行うことにより、吸着速度を向上させ、アルカリ金属等の元素が均一に微細に分散した状態を得ることが出来るのである。基本的には、微細粒である多孔質体に直接担持する請求項1又は請求項2に記載の製造方法と

何ら変わるところはない。しかも、高分子キレート化剤を適正に選択することにより、安定した優れた吸着性能が確保できるのである。

【0035】請求項3には、微細粒である多孔質体をコートしたモノリスに触媒金属成分を担持する方法であって、多孔質体をコートしたモノリスを、キレート化剤により、1種の金属をキレート結合して得られる単一金属コロイド又は2種以上の触媒金属をキレート結合させて得られる複合金属コロイドを用いて、多孔質体に単一金属又は複合金属を担持し、そこにアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類のいずれかに属する元素の化合物の1種又は2種以上の水溶液を加え、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類のいずれかに属する元素の1種又は2種以上を担持させることを特徴とする高分子キレート金属触媒のモノリスへの担持方法としている。

【0036】請求項3に記載の担持方法は、モノリスにコートした微細粒である多孔質体に、まず、キレート化剤により、1種の金属をキレート結合して得られる単一金属コロイド又は2種以上の触媒金属をキレート結合させて得られる複合金属コロイドのいずれかを担持し、続いてアルカリ金属等の元素を担持する担持方法である。

【0037】ここで、微細粒である多孔質体とは、請求項7に記載したアルミナ、シリカ、シリカアルミナ、ゼオライト、モルデナイト、チタニア、セリア、ジルコニアの1種又は2種以上である。この多孔質体の、モノリスへのコートは、多孔質体を懸濁させた水溶液中にモノリスを浸漬し、乾燥させる工程を複数回繰り返し、目的量の多孔質体のコートするものである。

【0038】キレート化剤は、前述のように、請求項5に記載の各化合物を使用することが出来る。これらの化合物を使用することとした理由については、前述と同様であり重複した記載になるため省略する。

【0039】キレート化剤により、1種の金属をキレート結合して得られる単一金属コロイド又は2種以上の触媒金属をキレート結合させて得られる複合金属コロイドに用いる触媒金属とは、請求項6に記載した白金、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、パラジウム、銀、金、オスmium、レニウムのいずれか1種又は2種以上を選択的に組み合わせて用いることが好ましい。組み合わせ方等については、前述と同様であり、重複した説明は省略する。

【0040】アルカリ金属等の元素を含む化合物の内、バリウム化合物についても、請求項8に記載のバリウム化合物を用いることが好ましく、これらを採用した理由についても、前述と同様である。

【0041】請求項4には、微細粒である多孔質体をコートしたモノリスに触媒金属成分を担持する方法であって、多孔質体をコートしたモノリスを、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類のいずれかに属する元素の化合物の1種又は2種以上の水溶液を用いて、アルカリ

金属、アルカリ土類金属及び希土類のいずれかに属する元素の1種又は2種以上を担持し、そこにキレート化剤により、1種の金属をキレート結合して得られる単一金属コロイド又は2種以上の触媒元素をキレート結合させて得られる複合金属コロイドのいずれかを加え単一金属又は複合金属を担持する事を特徴とする高分子キレート金属触媒のモノリスへの担持方法としている。

【0042】この請求項4に記載の担持方法は、モノリスにコートした微細粒である多孔質体に、まず、アルカリ金属等の元素を担持し、続いてキレート化剤により、1種の金属をキレート結合して得られる単一金属コロイド又は2種以上の触媒金属をキレート結合させて得られる複合金属コロイドのいずれかを担持する担持方法である。

【0043】ここで、微細粒である多孔質体、多孔質体のモノリスへのコート方法、キレート化剤、キレート化剤により、1種の金属をキレート結合して得られる単一金属コロイド又は2種以上の触媒金属をキレート結合させて得られる複合金属コロイドに用いる触媒金属及びアルカリ金属等の元素を含む化合物については、請求項3に記載の発明と何ら変わるところはないため、その内容に関する記載を省略する。

【0044】以上の請求項3又は請求項4に記載の触媒金属の担持方法を採用すれば、バリウムの分散度の高い状態での担持が可能であり、更に、請求項5に記載の各化合物をキレート化剤として用いることで、モノリスへコートした状態の多孔質体であっても、キレート化した触媒元素の多孔質体への吸着速度をより早くすることが出来るのである。この結果、吸着時間を短縮化し、製品の生産性向上に寄与することが出来る。

【0045】請求項3及び請求項4に記載の発明の効果をよりわかりやすく説明するため、本発明に係るキレート化剤にポリアクリル酸（以下、PAAと称する。）を用いた単一触媒金属コロイドである白金コロイドに、アルミナをコートしたハニカムを浸漬した場合と、ポリビニルピロリドン（以下、PVPと称する。）を用いた場合との触媒金属である白金の吸着担持速度を比較してみる。図1には、白金コロイド中に残留した白金濃度と吸着（担持）時間との関係を示している。このときの溶液中の残留白金濃度は、溶液をイオンプラズマ発光分光分析法にて測定して求めた。

【0046】この図1によれば、PVPを用いた場合に比べ、PAAをキレート化剤として用いたものは、残留白金量が経時的に速く減少しており、PVPを用いた場合に比べ、触媒元素である白金が吸着担持する速度が極めて速くなることが分かる。吸着性と安定性を考慮すると、触媒金属（M）とキレート化剤（P）との重量比（ $M/P$ ）＝ $1/4 \sim 1/0.2$ の範囲が最も良好な吸着速度となる。この範囲の中でも、重量比（ $M/P$ ）＝ $1/3 \sim 1/1$ の範囲がピーク的に速い吸着速度を示

す。しかも、吸着速度のみならず優れた分散性をも達成することが出来る。

【0047】このように、白金等の触媒金属の分散性を高められることから、併せて担持されるアルカリ金属等の元素の分散性をも向上させることが可能となるのである。

【0048】

【発明の実施の形態】以下、本発明に関する最良と考えられる実施の形態について説明する。

【0049】第1実施形態：最初にジニトロジアンミン白金（白金濃度 4.604%）8.688gと分子量2000のポリアクリル酸2gを450mlの水に溶解混合し、112.5mlのエタノールを加え、5時間環流した。これを吸引濾過して濃縮し、0.5623重量%白金のポリアクリル酸-白金コロイドとして調整した。

【0050】次に、担体となるアルミナ4gを、前述の0.5623重量%白金のポリアクリル酸-白金コロイド40mlに加え、30分間攪拌し、白金担持を行った。更に、酢酸バリウム3.40gを加え、16時間攪拌して、バリウムを結合させた。

【0051】バリウムの結合が完了すると、蒸発乾固し、110℃×2時間の乾燥後、600℃×2時間の条件で焼成し、触媒を調整した。結果、白金2g、バリウム0.2mol、アルミナ（ $Al_2O_3$ ）120gの組成を持つ触媒となった。

【0052】この触媒を用いて $NO_x$ を含んだ混合ガスと接触させ、飽和するまでガス吸蔵を行わせ、 $NO_x$ の吸蔵及び放出の確認はFT-IRの $NO_3^-$ ピークの波数を測定することで行い、吸蔵量はTG-DTAにて放出 $NO_x$ 量を測定し、 $NO_x$ 吸蔵量とした。この方法は、以下同様である。このときの $NO_x$ 吸蔵量24.7（mg/g）、バリウム利用率19.9%であった。ここで言う、混合ガスとは、 $NO$  1000ppm、 $O_2$  5%、 $N_2$  バランスの組成を持つものである。バリウム利用率とは、理論吸蔵量に対する実測吸蔵量の割合のことである。

【0053】第2実施形態：最初にジニトロジアンミン白金（白金濃度 4.604%）8.688gと分子量2000のポリアクリル酸2gを450mlの水に溶解混合し、112.5mlのエタノールを加え、5時間環流した。これを吸引濾過して濃縮し、0.5623重量%白金のポリアクリル酸-白金コロイドとして調整した。

【0054】次に、担体となるアルミナ4gを、前述の0.5623重量%白金のポリアクリル酸-白金コロイド40mlに加え、30分間攪拌し、白金担持を行った。更に、硝酸カリウム0.97gを加え、16時間攪拌して、カリウムを結合させた。

【0055】カリウムの結合が完了すると、蒸発乾固

し、110℃×2時間の乾燥後、600℃×2時間の条件で焼成し、触媒を調整した。結果、白金2g、カリウム0.2mol、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )120gの組成を持つ触媒となった。

【0056】この触媒を用いて $\text{NO}_x$ を含んだ混合ガスと接触させ、飽和するまでガス吸蔵を行わせ、 $\text{NO}_x$ の吸蔵及び放出の確認はFT-IRの $\text{NO}_3^-$ ピークの波数を測定することで行い、吸蔵量はTG-DTAにて放出 $\text{NO}_x$ 量を測定し、 $\text{NO}_x$ 吸蔵量とした。この方法は、以下同様である。このときの $\text{NO}_x$ 吸蔵量25.3mg/g、カリウム利用率20.0%であった。ここで言う、混合ガスとは、 $\text{NO}$  1000ppm、 $\text{O}_2$  5%、 $\text{N}_2$  バランスの組成を持つものである。バリウム利用率とは、理論吸蔵量に対する実測吸蔵量の割合のことである。

【0057】第3実施形態：最初にジニトロジアンミン白金（白金濃度 4.578%）41.2844gと、硝酸ロジウム（ロジウム濃度10.00%）1.108gと、分子量32400のポリアクリル酸8gとを2000mlの水に溶解混合し、500mlのエタノールを加え、7時間環流した。これを吸引濾過で濃縮し、1.195重量%白金、0.069重量%ロジウムのポリアクリル酸-白金/ロジウム複合金属コロイドとして調整した。

【0058】次に、担体となるアルミナ12gと、前述の1.195重量%白金、0.069重量%ロジウムのポリアクリル酸-白金/ロジウム複合金属コロイド16.74gを水80ml中に加え、30分間攪拌し、白金-ロジウム担持を行った。更に、酢酸バリウム5.11gを水40mlに溶解させた溶液を加え、16時間攪拌して、バリウムを結合させた。

【0059】バリウムの結合が完了すると、ロータリエバポレータにより蒸発乾固し、110℃×2時間の乾燥後、600℃×2時間の条件で焼成し、触媒を調整した。結果、白金1.8g、ロジウム0.2g、バリウム0.2mol、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )120gの組成を持つ触媒となった。

【0060】この触媒を用いて $\text{NO}_x$ を含んだ混合ガスと接触させ、 $\text{NO}_x$ 吸蔵を行わせると、 $\text{NO}_x$ 吸蔵量30.2(mg/g)、バリウム利用率24.4%であった。ここで言う、混合ガス、バリウム利用率とは、第一実施形態と同じであるため重複した記載は省略する。

【0061】第4実施形態：最初にジニトロジアンミン白金（白金濃度 4.578%）41.2844gと、硝酸ロジウム（ロジウム濃度10.00%）1.108gと、分子量50000のポリアリルアミン8gとを2000mlの水に溶解混合し、500mlのエタノールを加え、7時間環流した。これを吸引濾過し濃縮し、1.195重量%白金、0.069重量%ロジウムのポリアリルアミン-白金/ロジウム複合金属コロイド

として調整した。

【0062】次に、担体となるアルミナ12gにEDTAバリウム6gを水40mlに溶解させた溶液を加え、1時間攪拌吸着させた後に、蒸発乾固し、110℃×2時間の条件で乾燥し、600℃×2時間の条件で焼成した。これに前述の1.195重量%白金、0.069重量%ロジウムのポリアリルアミン-白金/ロジウムコロイド16.74gを水80ml中に加え、30分間攪拌し、白金-ロジウム担持を行った。

【0063】担持が完了すると、ロータリエバポレータにより蒸発乾固し、110℃×2時間の乾燥後、450℃×2時間の条件で焼成し、触媒を調整した。結果、白金1.8g、ロジウム0.2g、バリウム0.2mol、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )120gの組成を持つ触媒となった。

【0064】この触媒を用いて $\text{NO}_x$ を含んだ混合ガスと接触させ、 $\text{NO}_x$ 吸蔵を行わせると、 $\text{NO}_x$ 吸蔵量30.0(mg/g)、バリウム利用率25.0%であった。ここで言う、混合ガス、バリウム利用率とは、第一実施形態と同じであるため重複した記載は省略する。

【0065】第5実施形態：最初に、モノリスであるステンレス鋼でできた厚さ50μm、幅5cm、長さ25cmの波形金属フォイル及びスペーサフォイルを、アルミナを懸濁させた水溶液中に浸漬し、110℃で2時間乾燥させ、600℃で2時間焼成した。その結果、波形金属フォイル及びスペーサフォイルの表面には、トータル2gのアルミナでコートされた。このアルミナでコートした波形金属フォイルとスペーサフォイルとを重ねて巻き上げ触媒体を形成した。

【0066】そして、ジニトロジアンミン白金（白金濃度 4.578%）41.2844gと、硝酸ロジウム（ロジウム濃度10.00%）1.108gと、分子量50000のポリアリルアミン8gとを2000mlの水に溶解混合し、500mlのエタノールを加え、7時間環流した。これを吸引濾過し濃縮し、1.195重量%白金、0.069重量%ロジウムのポリアリルアミン-白金/ロジウム複合金属コロイドとして調整した。

【0067】次に、このアルミナでコートした波形金属フォイルとスペーサフォイルとを重ねて巻き上げた触媒体（ハニカム）を、上述のポリアリルアミン-白金/ロジウム複合金属コロイドを白金濃度350ppmになるまで希釈した溶液中に4時間浸漬した。担持が完了すると、蒸発乾固し、110℃×2時間の乾燥後、450℃×2時間の条件で焼成した。コロイド溶液に浸漬中は、溶液を攪拌を継続し、触媒金属の偏在が起こらないようにした。

【0068】続いて、EDTAバリウム6gを水40mlに溶解させた溶液中にハニカムを入れ、1時間攪拌吸着させた後に、蒸発乾固し、110℃×2時間の条件で乾燥し、600℃×2時間の条件で焼成し、バリウムの



担持を行った。

【0069】この触媒を用いて $\text{NO}_x$ を含んだ混合ガスと接触させ、 $\text{NO}_x$ 吸蔵を行わせると、 $\text{NO}_x$ 吸蔵量 $30.2\text{mg/g}$ 、バリウム利用率 $25.2\%$ であった。ここで言う、混合ガス、バリウム利用率とは、第一実施形態と同じであるため重複した記載は省略する。

【0070】比較試料1：ここで、上述の第1実施形態及び第2実施形態との比較試料として、ジニトロジアンミン白金（白金濃度 $4.604\%$ ） $8.688\text{g}$ を $450\text{ml}$ の水に溶解混合し、担体となるアルミナ $12.0\text{g}$ を加え、 $30$ 分間攪拌し、吸着担持した。そして、これを濾取し、水洗して、 $110^\circ\text{C}\times 2$ 時間の乾燥後、 $450^\circ\text{C}\times 2$ 時間の条件で焼成し、白金-アルミナ触媒を調整した。

【0071】次に、この白金-アルミナ触媒 $9.15\text{g}$ に、 $1.7\text{g}$ 酢酸バリウムを水 $20\text{ml}$ に溶解させたも

のを加え、 $16$ 時間攪拌して、バリウムを結合させた。

【0072】バリウムの結合が完了すると、ロータリエバポレータにより蒸発乾固し、 $110^\circ\text{C}\times 2$ 時間の乾燥後、 $600^\circ\text{C}\times 2$ 時間の条件で焼成し、触媒を調整した。結果、白金 $2\text{g}$ 、バリウム $0.2\text{mol}$ 、アルミナ（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ） $120\text{g}$ の組成を持つ触媒が得られた。これを比較試料1とした。

【0073】この比較試料1を用いて $\text{NO}_x$ を含んだ混合ガスと接触させ、 $\text{NO}_x$ 吸蔵を行わせると、 $\text{NO}_x$ 吸蔵量 $18.5(\text{mg/g})$ 、バリウム利用率 $14.9\%$ であった。ここで言う、混合ガスとは、第一実施形態と同じであるため重複した記載は省略する。この比較試料1を用いた比較結果を表1に記載する。

【0074】

【表1】

| 使用触媒   | $\text{NO}_x$ 吸蔵量 ( $\text{mg/g}$ ) | バリウム等利用率 (%) |
|--------|-------------------------------------|--------------|
| 第1実施形態 | 24.7                                | 21.6         |
| 第2実施形態 | 25.3                                | 20.0         |
| 比較試料1  | 18.5                                | 14.9         |

【0075】比較試料2：更に、第3実施形態以降の比較試料として、ジニトロジアンミン白金（白金濃度 $4.578\%$ ） $41.2844\text{g}$ 、硝酸ロジウム（ロジウム濃度 $10.00\%$ ） $1.108\text{g}$ と、分子量 $25000$ のポリビニルピロリドン $8\text{g}$ とを溶解混合し、担体であるアルミナ $12\text{g}$ を加え、 $30$ 分間攪拌し、吸着担持後、 $450^\circ\text{C}\times 2$ 時間焼成した。

【0076】焼成後、酢酸バリウム $5.11\text{g}$ を加え、 $16$ 時間攪拌して、バリウムを結合させた。バリウムの結合が完了すると、ロータリエバポレータにより蒸発乾固し、 $110^\circ\text{C}\times 2$ 時間の乾燥後、 $600^\circ\text{C}\times 2$ 時間の条件で焼成し、触媒を調整した。結果、白金 $1.8\text{g}$ 、ロジウム $0.2\text{g}$ 、バリウム $0.2\text{mol}$ 、アルミナ

（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ） $120\text{g}$ の組成を持つ触媒が得られた。これを比較試料2とした。

【0077】この比較試料2を用いて $\text{NO}_x$ を含んだ混合ガスと接触させ、 $\text{NO}_x$ 吸蔵を行わせると、 $\text{NO}_x$ 吸蔵量 $27.7\text{mg/g}$ 、バリウム利用率 $22.4\%$ であった。ここで言う、混合ガス、バリウム利用率とは、第一実施形態と同じであるため重複した記載は省略する。

【0078】表1に、以上の実施形態で得られた触媒の性能と、比較試料とした触媒の性能とを比較して掲載した。

【0079】

【表2】

| 使用触媒   | $\text{NO}_x$ 吸蔵量 ( $\text{mg/g}$ ) | バリウム利用率 (%) |
|--------|-------------------------------------|-------------|
| 第3実施形態 | 30.2                                | 24.4        |
| 第4実施形態 | 30.0                                | 25.0        |
| 第5実施形態 | 30.2                                | 25.2        |
| 比較試料2  | 27.7                                | 22.4        |

【0080】表1及び表2から分かるように、比較試料1と比較試料2とを、比較可能な実施形態とそれぞれ対比したときに、いずれの場合も本件発明の実施形態に係る触媒の $\text{NO}_x$ 吸蔵量及びバリウム利用率が非常に優れた値となっている。

【0081】

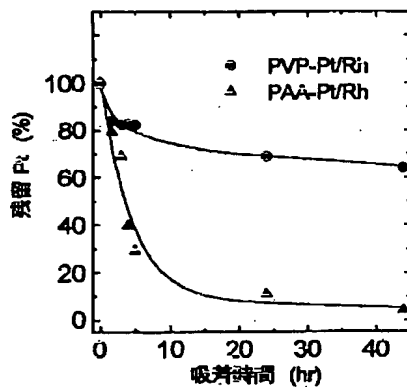
【発明の効果】本発明に係る高分子キレート金属-バリウム触媒は、バリウムの分散度が高く、優れた触媒性能

を維持することが可能となる。この高分子キレート金属-バリウム触媒を自動車の排気ガス浄化触媒として用いると、従来の触媒に比べ、 $\text{NO}_x$ の安定吸蔵が可能となり、内燃機関を用いたLEV自動車の実現が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】白金コロイド中に残留した白金濃度と吸着時間との関係を示す図。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 斎藤 昌幸  
神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属  
工業株式会社技術開発センター内

F ターム(参考) 4D048 AA06 AB02 BA01Y BA02Y  
BA03X BA06Y BA07Y BA08Y  
BA09Y BA11Y BA13Y BA14X  
BA15Y BA19Y BA29Y BA30X  
BA31Y BA32Y BA33X BA33Y  
BA34Y BB01 BB02 BB03  
EA04  
4G069 AA04 AA08 AA09 AA11 BA01A  
BA01B BA01C BA02A BA03A  
BA04A BA05A BA07A BA15A  
BA18 BA25A BA25B BA25C  
BA27A BA27B BC01A BC03A  
BC03B BC03C BC08A BC13A  
BC13B BC13C BC32A BC33A  
BC64A BC70A BC71A BC71B  
BC71C BC72A BC74A BC75A  
BC75B BC75C BE05A BE08A  
BE14A BE15A BE15B BE15C  
BE40A CA03 CA08 CA13  
DA06 EA01X EA01Y EA21  
ED06 FA02 FA06 FB14 FB15  
FC02 FC04 ZA02A